

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 26.06.98.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 31.12.99 Bulletin 99/52.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : CANDAU DIDIER.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : L'OREAL.

54 COMPOSITIONS COSMETIQUES POUR LA PHOTOPROTECTION DE LA PEAU ET/OU DES CHEVEUX CONTENANT UN BENZAZOLE N-SUBSTITUE ET UN COPOLYMERE EPAISSISSANT ACRYLIQUE.

57 L'invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et/ ou des cheveux, caractérisées par le fait qu'elles comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable notamment de type huile-dans-eau

(a) au moins un dérivé de benzazole N-substitué particulier et

(b) au moins un polymère épaississant choisi parmi

(i) les homopolymères ou copolymères d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement salifiée,

(ii) les copolymères anioniques d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction acide carboxylique, sous forme libre ou partiellement ou totalement salifiée,

(iii) les homopolymères ou copolymères d'au moins un monomère à insaturation éthylénique, cationique ou non-ionique, du type ester ou amide.

L'invention concerne également leur application à la protection de la peau et des cheveux contre les effets du rayonnement ultraviolet.

FR 2 780 280 - A1



**COMPOSITIONS COSMETIQUES POUR LA PHOTOPROTECTION DE LA  
PEAU ET/OU DES CHEVEUX CONTENANT UN BENZAZOLE N-SUBSTITUE  
ET UN COPOLYMERE EPAISSISSANT ACRYLIQUE**

5 La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques à usage  
topique plus particulièrement destinées à la photoprotection de la peau et/ou des  
cheveux contre le rayonnement ultraviolet (compositions ci-après dénommées  
plus simplement compositions antisolaires), ainsi que leur utilisation dans l'appli-  
10 cation cosmétique susmentionnée. Plus précisément encore, elle concerne des  
compositions antisolaires comprenant, dans un support cosmétiquement accep-  
table, une association entre (i) au moins un dérivé de benzazole N-substitué par-  
ticulier et (ii) au moins un polymère épaississant particulier d'au moins un mono-  
mère à insaturation éthylénique à fonction acide carboxylique ou sulfonique ou  
15 d'un dérivé ester ou amide dudit monomère.

15 On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre  
280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les  
rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm, connus sous la  
dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui  
20 peuvent nuire au développement du bronzage naturel ; ce rayonnement UV-B  
doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre  
320 nm et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles  
25 d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible  
ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-  
A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de ri-  
des conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de  
la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et  
30 peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Il  
est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A  
35 et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

Ces compositions antisolaires se présentent assez souvent sous la forme d'une  
émulsion de type huile-dans-eau (c'est-à-dire un support cosmétiquement ac-  
ceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase  
40 discontinue dispersée huileuse) qui contient, à des concentrations diverses, un  
ou plusieurs filtres organiques classiques, lipophiles et/ou hydrophiles, capables  
d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quan-  
tités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché (le  
facteur de protection solaire (SPF) s'exprimant mathématiquement par le rapport  
45 du temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le  
filtre UV au temps nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre  
UV).

On a découvert récemment une nouvelle famille filtres organiques UV particuliè-  
rement intéressants, actifs dans les régions des UV-A et des UV-B et ayant une

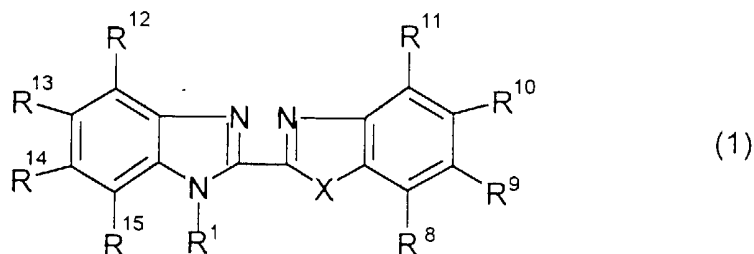
bonne photostabilité. Il s'agit des dérivés de benzazole N-substitués tels que décrits dans la demande de brevet EP-A-843995. Les formulations cosmétiques mises en œuvre avec ces filtres UV contiennent généralement une forte teneur en huiles polaires comme des esters et plus particulièrement des benzoates d'alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> ("FINSOLV TN" de chez Finetex), des triglycérides et notamment des triglycérides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> ("MIGLYOL 812" de chez Hüls), ou encore des monoalcools ou des polyols. Ces solvants ont tendance d'une part à donner des produits antisolaires instables et hétérogènes et d'autre part leur présence conduit souvent à des formulations dont l'application est inconfortable (étalement difficile, effet gras, toucher rêche en final) et conduit à des sensations désagréables pour l'utilisateur telles que des tiraillements, des échauffements ou des manifestations cutanées chez les peaux sensibles comme des points noirs et des comédons.

La Demanderesse a découvert, de façon inattendue et surprenante, que l'addition d'au moins un polymère épaississant particulier comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction acide carboxylique ou sulfonique ou un dérivé ester ou amide dudit monomère, dans les formulations antisolaires à base de dérivés de benzazole N-substitués, permettait de résoudre les problèmes techniques évoqués précédemment sans affecter le pouvoir filtrant desdites substances actives ni leur photostabilité.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques ou dermatologiques, en particulier antisolaires, qui sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable :

(i) au moins un dérivé de benzazole N-substitué, répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

- X désigne S, NH, NR<sup>1</sup> ou O ;
- R<sup>1</sup> désigne alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)ar-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)alcoycarbonyle, hétéryle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, lesdits radicaux pouvant être substitués par au moins un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, un aryloxy en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, un groupe amino, un hydroxy, un radical CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, COOR<sup>4</sup> ou Si(OR<sup>7</sup>)<sub>3</sub> ou interrompus par des liaisons éthers;
- R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, indépendamment l'un de l'autre, désignent hydrogène ou un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;
- R<sup>4</sup> désigne hydrogène, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou le radical de structure : R<sup>5</sup>-O(CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>6</sup>)-O)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>CH(R<sup>6</sup>)- ;

- R<sup>5</sup> désigne un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - R<sup>6</sup> désigne hydrogène ou méthyle ;
  - R<sup>7</sup> désigne un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - n est un entier de 0 à 4 ;
- 5 - les radicaux R<sup>8</sup> à R<sup>15</sup>, indépendamment les uns des autres, désignent hydrogène, amino, nitro ou R<sup>1</sup> ;

- (b) au moins un polymère épaississant choisi parmi :
- 10 (i) les homopolymères ou copolymères d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement salifiée ;
- (ii) les copolymères d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction acide carboxylique, sous forme libre ou partiellement ou totalement salifiée ;
- 15 (iii) les homopolymères ou copolymères d'au moins un monomère à insaturation éthylénique, cationique ou non-ionique, du type ester ou amide.

La présente invention a également pour objet l'utilisation de telles compositions comme, ou pour la fabrication de, compositions cosmétiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

20

Un autre objet encore de la présente invention réside dans un procédé de traitement cosmétique pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire, et qui consiste essentiellement à appliquer sur ces derniers une quantité efficace d'une composition conforme à l'invention.

25

D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

30

Parmi les composés de formule (1) préférentiels, on peut citer ceux pour lesquels R<sup>1</sup> désigne alkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> et particulièrement en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> et plus particulièrement 2-éthylhexyle.

35

Parmi les composés de formule (1) particulièrement préférés, on peut citer ceux X désigne O ou S et R<sup>1</sup> désigne alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, cyclohexylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, benzyle ou (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxycarbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle.

40 On peut également citer ceux pour lesquels X désigne NR<sup>1</sup> et R<sup>1</sup> désigne alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, cyclohexyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, benzyle, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxycarbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle.

A titre d'exemples de composés de formule (1) utilisables, on peut citer :

45

- (1°) les dérivés de benzoxazole tels que :
- le 2-(1-n-pentylbenzimidazol-2-yl)-benzoxazole ;
  - le 2-[1-(3-méthylbutyl)benzimidazol-2-yl]-benzoxazole ;
  - le 2-(1-n-octylbenzimidazol-2-yl)-benzoxazole ;

- le 2-(1-(2-éthylhexyl)benzimidazol-2-yl)-benzoxazole ;  
 le 2-(1-n-dodécylbenzimidazol-2-yl)-benzoxazole ;  
 le 2-[1-(éthoxycarbonylméthyl)benzimidazol-2-yl]-benzoxazole ;  
 le 2-[1-(3-cyclohexylpropyl)benzimidazol-2-yl]-benzoxazole ;  
 5 le 2-(1-benzylbenzimidazol-2-yl)-benzoxazole ;

- (2°) les dérivés de benzothiazole tels que :  
 le 2-(1-(2-éthylhexyl)benzimidazol-2-yl)-benzothiazole ;  
 le 2-(1-propénylbenzimidazol-2-yl)-benzothiazole ;  
 10 le 2-[1-(3-méthylbutyl)benzimidazol-2-yl]-benzothiazole ;

- (3°) les dérivés de 2,2'-bis-benzimidazole tels que :  
 le 2,2'-bis-(1-n-pentylbenzimidazole) ;  
 le 1,1'-dipentyl-5-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole ;  
 15 le 1,1'-dipentyl-6-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole ;  
 le 1,1'-dipropyl-5,5'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole ;  
 le 1,1'-dipropyl-6,6'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole.

Le ou les filtres solaires de formule (1) peuvent être présents dans les compositions selon l'invention à une concentration comprise entre 0,1 et 15%, de préférence entre 0,2 et 10%, en poids par rapport au poids total de la composition.

Les polymères épaississants de l'invention sont choisis parmi :

- (i) les homopolymères ou copolymères d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement salifiée ;  
 25 (ii) les copolymères anioniques d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction acide carboxylique, sous forme libre ou partiellement ou totalement salifiée ;  
 30 (iii) les homopolymères ou copolymères d'au moins un monomère à insaturation éthylénique, cationique ou non-ionique, du type ester ou amide.

Les monomères à fonction acide sulfonique sont choisis en particulier parmi l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique ainsi que ses sels.

Les monomères à fonction acide carboxylique sont choisis en particulier parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ainsi que leurs sels. Leurs esters sont choisis en général parmi ceux d'acide (meth)acrylique et alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>.

Les monomères cationiques du type ester ou amide sont choisis de préférence parmi le (méth)acrylate d'ammonium, les dialkylaminoalkyl-(meth)acrylates, en particulier, le diméthylamino-éthylmethacrylate ; les dialkyl-aminoalkyl-(meth)acrylamides ainsi que leurs sels quaternaires ou acides ; les radicaux alkyle étant, de préférence, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Les monomères non-ioniques du type ester sont choisis en général parmi ceux d'acide (meth)acrylique et alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>. Ceux du type amides sont choisis en général parmi ceux d'acide (meth)acrylique et d'amines en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> et plus particulièrement le méthacrylamide et/ou l'acrylamide.

Les polymères épaississants de l'invention peuvent être réticulés et comprendre un agent de réticulation à polyinsaturation éthylénique qui est choisi, de préférence, parmi le divinylbenzène ; le tétraallyloxyéthane ; l'éther diallylique ; les éthers polyallyliques polyglycériques ; les éthers allyliques d'alcools de la série du sucre comme l'érythrytol, le pentaérythrytol, l'arabitol, le sorbitol ou le glucose ; le méthylène-bis-acrylamide, l'éthylèneglycol di-(méthyl)acrylate, le di-(meth)acryl-amide, le cyano-méthylacrylate, le vinyloxyéthyl-(meth)acrylate ou leurs sels métalliques.

10

Parmi les homopolymères ou copolymères d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction sulfonique, neutralisés à au moins 90%, on peut citer plus particulièrement

15

- les homopolymères poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) sous forme libre ou salifiée comme les produits commerciaux « COSMEDIA HSP1160 » et « HOSTACERIN AMPS » de la société HENKEL ;

- les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique, neutralisés à au moins 90% tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0815828 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

20

- les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés (par une base telle que la soude, de la potasse ou une amine) tels que ceux décrits dans le document EP-A-503 853 (faisant partie intégrante du contenu de la description) et plus particulièrement dans l'exemple 1, notamment le produit commercialisé sous le nom SEPIGEL 305 par la société SEPPIC.

25

Parmi les copolymères anioniques d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction acide carboxylique, on peut citer :

30

les copolymères d'acide (méth)acrylique/(méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tels que le copolymère d'acide acrylique/acrylate d'éthyle vendu sous le nom commercial « ACULYN 33 » par la société SEPPIC ou le produit vendu sous la dénomination commerciale de "ACRY SOL 33" par la Société Rohm et Haas, et sont présentés sous la forme d'une dispersion aqueuse à 30 % MA environ ;

35

- les copolymères réticulés : acide acrylique / acétate de vinyle ; de tels produits sont notamment vendus sous la dénomination commerciale de "RHEOLATE 5000" par la Société Rhéox.

40

On utilisera plus particulièrement comme copolymère anionique d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction acide carboxylique, les polymères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile.

45

Lesdits polymères amphiphiles anioniques peuvent être choisis parmi ceux dont le motif hydrophile est constitué par au moins un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique, un acide méthacrylique ou leurs mélanges, et au moins un motif éther d'allyl à chaîne grasse correspond au monomère de formule (2) suivante :

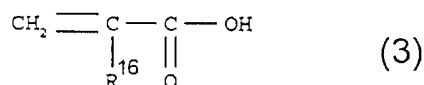


dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi  
 5 parmi les radicaux alkyl, arylalkyl, aryl, alkylaryl, cycloalkyl, comprenant 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (2) plus particulièrement préféré est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéa-  
 10 ryle (C<sub>18</sub>). Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-B-0216479.

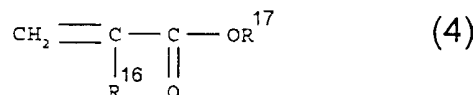
Parmi ces polymères amphiphiles anioniques, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique  
 15 et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyle inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyle à chaîne grasse de formule (2), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyle, le divinylbenzène, le diméthacrylate de  
 20 (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

Parmi ces polymères anioniques amphiphiles, on préfère tout particulièrement :  
 - les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de poly-  
 25 éthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC 80 et SALCARE SC90 qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

30 Les polymères amphiphiles anioniques peuvent être également choisis parmi ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique répondant de préférence à la formule (3) suivante :



35 formule dans laquelle, R<sup>16</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, et au moins un motif hydrophobe exclusivement du type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé correspondant de préférence au monomère de formule (4) suivante :



40 formule dans laquelle, R<sup>16</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH<sub>3</sub> (motifs méthacrylates), R<sup>17</sup> désignant un radical alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

45

- Des esters d'alkyle (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle. Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.
- 5
- 10 Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1,
- 15 On peut citer également les copolymères acide acrylique/(méth)acrylate de lauryle tels que le produit COATEX SX vendus par la société COATEX ainsi que les terpolymères acide acrylique/acrylate d'alkyle en C<sub>15</sub>/acrylate de polyéthylèneglycol (28 moles d'oxyde d'éthylène) tels que le produit DAPRAL GE 202 vendu par la société AKZO ;
- 20 Parmi les polymères amphiphiles anioniques de l'invention, on peut également utiliser :
- les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/acrylate d'alkyle tels que le produit ACUSOL 823 vendu par la société ROHM & HAAS et le produit
  - 25 IMPERON R vendu par la société HOECHST ;
  - les copolymères réticulés acide acrylique/isodécanoate de vinyle tel que le produit STABYLEN 30 vendu par la société 3V ;
  - les terpolymères acide acrylique/vinylpyrrolidone/méthacrylate de lauryle tels que les produits ACRYLIDONE LM, ACP-1184, ACP-1194 vendus par la société
  - 30 ISP ;
  - les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de lauryle polyoxyéthyléné tel que le produit RHEO 2000 vendu par COATEX ;
  - les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné tels que les produits ACRY SOL 22, ACRY SOL 25 et DW-1206A
  - 35 vendus par la société ROHM & HAAS ;
  - les copolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de nonylphénol polyoxyéthyléné tels que le produit RHEO 3000 vendu par COATEX ;
  - les copolymères acide acrylique/monoitaconate de stéaryle polyoxyéthyléné ou les copolymères acide acrylique/monoitaconate de cétyle polyoxyéthyléné tels que les produits 8069-72A et 8069-72B vendus par NATIONAL STARCH ;
  - 40 - les copolymères acide méthacrylique/acrylate de butyle/monomère hydrophobe comportant au moins une chaîne grasse tels que le produit 8069-146A vendu par NATIONAL STARCH ;
  - les terpolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'alkyle / alkyl polyéthoxylé allyl
  - 45 éther tels que les produits RHEOVIS -CR, -CR<sub>3</sub>, -CR<sub>2</sub> et -CRX vendus par la société ALLIED COLLOIDS ;
  - les copolymères acide acrylique/acrylate/monomère amphiphile comportant une chaîne grasse à groupements uréthane tels que ceux cités dans les brevets EP-B-0173 109 ou le produit ADDITOL VXW 1312 vendu par HOECHST ;

Parmi les homopolymères ou copolymères d'au moins un monomère à insaturation éthylénique du type ester non-ionique, on préfère tout particulièrement selon  
5 la présente invention, les polymères amphiphiles non-ioniques suivants, comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile :

(a) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par  
10 exemple le copolymère méthacrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.

(b) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le  
15 copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

Parmi les homopolymères ou copolymères d'au moins un monomère à insaturation éthylénique cationique du type ester ou amide, on peut utiliser en particulier :  
20 (1) les homopolymères d'acrylate d'ammonium tels que le produit vendu sous le nom MICROSAP PAS 5193 par la société HOECHST ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide tels que le produit vendu sous le nom BOZEPOL C NOUVEAU ou le produit PAS 5193 vendus par la société HOECHST (ils sont décrits et préparés dans les documents FR 2416723,  
25 USP2798053 et USP 2923692) ;  
(2) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle tels que les produits vendus sous les noms SALCARE 95 et SALCARE 96 par la société ALLIED COLLOIDS ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide  
30 tel que le produit SALCARE SC92 vendu par ALLIED COLLOIDS ou le produit PAS 5194 vendu par HOECHST (ils sont décrits et préparés dans le document EP-A-395282).

Les polymères épaississants particuliers de l'invention, sont utilisés de préférence en une quantité pouvant varier d'environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids  
35

Selon un mode préféré de réalisation de la présente invention, le support cosmétiquement acceptable dans lequel se trouvent contenus les différents composés est une émulsion de type huile-dans-eau.  
40

Les compositions cosmétiques antisolaires selon l'invention peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs filtres solaires complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbants), hydrophiles ou lipophiles, autres bien sûr que le filtre mentionné ci-avant. Ces filtres complémentaires peuvent être notamment choisis  
45 parmi les dérivés cinnamiques, les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre, les dérivés de triazine, les dérivés de la benzophénone, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés de benzotriazole, les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate,

les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, les polymères filtres et silicones filtres décrits dans la demande WO-93/04665. D'autres exemples de filtres organiques sont donnés dans la demande de brevet EP-A 0487404.

- 5 Comme exemples de filtres solaires complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer :

- l'acide p-aminobenzoïque,  
 le p-aminobenzoate oxyéthyléné (25mol),  
 10 le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthyl-hexyle,  
 le p-aminobenzoate d'éthyle N-oxypropyléné,  
 le p-aminobenzoate de glycérol,  
 le salicylate d'homomenthyle,  
 le salicylate de 2-éthylhexyle,  
 15 le salicylate de triéthanolamine,  
 le salicylate de 4-isopropylbenzyle,  
 l'antranilate de menthyle,  
 le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyle,  
 le diisopropyl cinnamate de méthyle,  
 20 le 4-méthoxy cinnamate d'isoamyle,  
 le 4-méthoxy cinnamate de diéthanolamine,  
 le 4-méthoxy cinnamate d'isopropyle,  
 le 2-éthylhexyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate,  
 l'éthyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate,  
 25 l'acide 2-phényl benzimidazole 5-sulfonique et ses sels,  
 le 3-(4'-triméthylammonium)benzylidène-bornane-2-one-méthylsulfate,  
 l'acide téréphtaldène-dibornanone-sulfonique et ses sels,  
 le 4-ter-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,  
 le 4-isopropyl-dibenzoylméthane,  
 30 l'acide urocannique,  
 le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone,  
 le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonate,  
 le 2,4-dihydroxybenzophénone,  
 le 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone,  
 35 le 2,2'-dihydroxy-4,4'diméthoxybenzophénone,  
 le 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophénone,  
 le 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthylbenzophénone,  
 le 3-(4'-sulfo)benzylidène-bornane-2-one et ses sels,  
 la 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'éthylhexyl-1'oxy)-1,3,5-triazine,  
 40 le sel de disodium d'acide phénylène-bis-benzimidazol-tétrasilfonique,  
 le polymère de N-(2 et 4)-[(2-oxoborn-3-ylidén)méthyl] benzyl]-acrylamide,  
 les polyorganosiloxanes à fonction malonate.

- 45 Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules pri-

- maires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutilé et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.
- 5
- 10 Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullissants, les hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs,
- 15 les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.
- 20 Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les poly- $\alpha$ -
- 25 oléfines, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.
- Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.
- 30 Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les homopolymères d'acide acrylique réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthyl cellulose ou encore l'hydroxyéthylcellulose.
- 35 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.
- 40 Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.
- 45 Cette composition peut se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, un gel ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2315991 et FR 2416008).

5

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

- 10 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle
- 15 qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, de poudre, de bâtonnet solide, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

- Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de
- 20 gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de
- 25 coloration ou décoloration des cheveux.

- Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, an-
- 30 hydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

- A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse (comprenant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à
- 35 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse (comprenant notamment les filtres lipophiles) de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble
- 40 de la formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à 20% en poids, de préférence de 2 à 10% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

- Comme indiqué en début de description, un autre objet de la présente invention réside dans un procédé de traitement cosmétique de la peau ou des cheveux
- 45 destiné à les protéger contre les effets des rayons UV consistant à appliquer sur ceux-ci une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

### EXEMPLES 1 ET 2

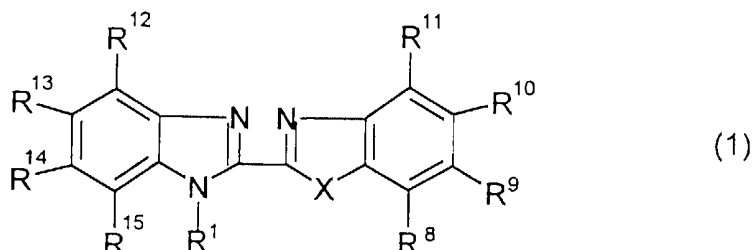
5

COMPOSITION	EX 1	EX 2
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	10	8
2-(1-(2-éthylhexyl))benzimidazol-2-yl)-benzothiazole	2.5	3.5
Octocrylène vendu sous le nom Uvinul N539 par BASF	5	10
4-(ter.-butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane, vendu sous la nom de "PARSOL 1789" par la Société GIVAUDAN	2	2
Copolymère acide acrylique / itaconate de monostéaryle éthoxylé ( 20 OE ) à 30% en dispersion aqueuse ( STRUCTURE 2001 NATIONAL STARCH )	3.33	
Copolymère acide acrylique / acrylate d'alkyle ( C10 :C30 ) réticulé ( PEMULEN TR1 - GOODRICH )		0.9
Oxyde de titane ( TITANIUM DIOXYDE MT100 TV - TAYCA )		2.5
EDTA	0.1	0.1
Acide benzène 1,4 [di(3-méthylidèncampho 10-sulfonique)] (Mexoryl SX vendu par la société Chimex).	0.5	
Triéthanolamine	0.7	0.9
Glycérine	5	8
Conservateurs	qs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g	100 g

## REVENDEICATIONS

1. Composition cosmétique à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend,

5 dans un support cosmétiquement acceptable:  
(a) au moins un dérivé de benzazole N-substitué, répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

- 10 - X désigne S, NH, NR<sup>1</sup> ou O ;  
 - R<sup>1</sup> désigne alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)ar-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)alcoycarbonyle, hétéryle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, lesdits radicaux pouvant être substitués par au moins un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, un aryloxy en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, un groupe amino, un hydroxy, un radical
- 15 CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, COOR<sup>4</sup> ou Si(OR<sup>7</sup>)<sub>3</sub> ou interrompus par des liaisons éthers ;  
 - R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, indépendamment l'un de l'autre, désignent hydrogène ou un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;  
 - R<sup>4</sup> désigne hydrogène, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou le radical de structure :
- $$R^5-O(CH_2-CH(R^6)-O)_n-CH_2CH(R^6)-;$$
- 20 - R<sup>5</sup> désigne un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;  
 - R<sup>6</sup> désigne hydrogène ou méthyle ;  
 - R<sup>7</sup> désigne un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>  
 - n est un entier de 0 à 4 ;  
 - les radicaux R<sup>8</sup> à R<sup>15</sup>, indépendamment les uns des autres, désignent hydro-
- 25 gène, amino, nitro ou R<sup>1</sup> ;

(b) au moins un polymère épaississant choisi parmi :

- 30 (i) les homopolymères ou copolymères d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement salifiée ;  
 (ii) les copolymères anioniques d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction acide carboxylique, sous forme libre ou partiellement ou totalement salifiée ;  
 35 (iii) les homopolymères ou copolymères d'au moins un monomère à insaturation éthylénique, cationique ou non-ionique, du type ester ou amide.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé de formule (1) est choisi parmi ceux pour lesquels R<sup>1</sup> désigne alkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> et de préférence en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> et plus particulièrement 2-éthylhexyle.

40 3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé de formule (1) est choisi parmi ceux pour lesquels X désigne O ou

S et R<sup>1</sup> désigne alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, cyclohexylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, benzyle ou (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy-carbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle.

5 4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé de formule (1) est choisi parmi ceux pour lesquels X désigne NR<sup>1</sup> et R<sup>1</sup> désigne alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, cyclohexylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, benzyle, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy-carbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle.

10 5. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé de formule (1) est choisi parmi :

- le 2-(1-n-pentylbenzimidazol-2-yl)-benzoxazole ;
- le 2-[1-(3-méthylbutyl)benzimidazol-2-yl]-benzoxazole ;
- le 2-(1-n-octylbenzimidazol-2-yl)-benzoxazole ;
- le 2-(1-(2-éthylhexyl)benzimidazol-2-yl)-benzoxazole ;
- 15 le 2-(1-n-dodécylbenzimidazol-2-yl)-benzoxazole ;
- le 2-[1-(éthoxycarbonylméthyl)benzimidazol-2-yl]-benzoxazole ;
- le 2-[1-(3-cyclohexylpropyl)benzimidazol-2-yl]-benzoxazole ;
- le 2-(1-benzylbenzimidazol-2-yl)-benzoxazole ;
- le 2,2'-bis-(1-n-pentylbenzimidazole).
- 20 le 2-(1-(2-éthylhexyl)benzimidazol-2-yl)-benzothiazole ;
- le 2-(1-propénylbenzimidazol-2-yl)-benzothiazole ;
- le 2-[1-(3-méthylbutyl)benzimidazol-2-yl]-benzothiazole ;
- le 2,2'-bis-(1-n-pentylbenzimidazole) ;
- le 1,1'-dipentyl-5-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole ;
- 25 le 1,1'-dipentyl-6-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole ;
- le 1,1'-dipropyl-5,5'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole ;
- le 1,1'-dipropyl-6,6'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole.

30 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la concentration en premier filtre de formule (1) est comprise entre 0,1 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

35 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que ladite concentration est comprise entre 0,2 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

40 8. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les monomères à insaturation éthylénique et à fonction acide sulfonique sont choisis parmi l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique ainsi que ses sels.

45 9. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les monomères à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique sont choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ainsi que leurs sels ; leurs dérivés esters sont choisis parmi ceux d'acide (meth)acrylique et alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> ; leurs dérivés amides sont choisis en général parmi ceux d'acide (meth)acrylique et d'amines en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> et plus particulièrement le méthacrylamide et/ou l'acrylamide

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les monomères à insaturation éthylénique cationiques du type ester ou amide sont

choisis parmi le (méth)acrylate d'ammonium, les dialkylaminoalkyl-(meth) acrylates, en particulier, le diméthylamino-éthylmethacrylate ; les dialkyl-aminoalkyl-(meth)acrylamides ainsi que leurs sels quaternaires ou acides ; les radicaux alkyle étant, de préférence, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

5

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère épaississant est réticulé et comprend au moins un agent de réticulation à polyinsaturation éthylénique.

10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères ou copolymères d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction sulfonique sont choisis dans le groupe constitué par :

- 15 - les homopolymères poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) sous forme libre ou salifiée ;  
 - les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique, neutralisés à au moins 90% ;  
 - les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés.

20

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les copolymères anioniques d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction acide carboxylique, sont choisis parmi les copolymères d'acide (méth)acrylique/(méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; les copolymères réticulés : acide acrylique / acétate de vinyle.

25

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les copolymères anioniques d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction acide carboxylique, sont des copolymères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile.

30

15. Composition selon la revendication 14, où les polymères amphiphiles anioniques sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile est constitué par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique, un acide méthacrylique ou leurs mélanges, et dont le motif à chaîne grasse correspond au monomère de formule (2) suivante :

35

40



dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyl, aryl, alkylaryl, cycloalkyl, comprenant 8 à 30  
 45 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone.

16. Composition selon la revendication 15, où R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryle (C<sub>18</sub>).

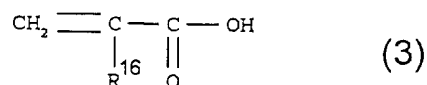
17. Composition selon la revendication 15, où les polymères amphiphiles anioniques sont choisis parmi les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyle inférieurs, de 2 à 50% en poids de motif à chaîne grasse de formule (2), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable.

18. Composition selon la revendication 15, où les polymères amphiphiles anioniques sont choisis parmi les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), le terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

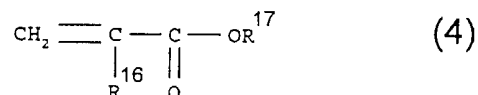
19. Composition selon la revendication 14, où les polymères amphiphiles anioniques sont choisis parmi :

- les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/acrylate d'alkyle ;
- les copolymères réticulés acide acrylique/isodécanoate de vinyle ;
- les terpolymères acide acrylique/vinylpyrrolidone/méthacrylate de lauryle ;
- les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de lauryle polyoxyéthyléné ;
- les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné ;
- les terpolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'alkyle / alkyl polyéthoxylé allyl éther ;
- les copolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de nonylphénol polyoxyéthyléné ;
- les copolymères acide acrylique/monoitaconate de stéaryle polyoxyéthyléné ou les copolymères acide acrylique/monoitaconate de cétyle polyoxyéthyléné ;
- les copolymères acide méthacrylique/acrylate de butyle/monomère hydrophobe comportant au moins une chaîne ;
- les copolymères acide acrylique/acrylate/monomère amphiphile comportant une chaîne grasse à groupements uréthane ;

20. Composition selon la revendication 14, où les polymères amphiphiles anioniques sont choisis parmi ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique de formule (3) suivante :



formule dans laquelle, R<sup>16</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (4) suivante :



formule dans laquelle,  $R^{16}$  désigne H ou  $CH_3$  ou  $C_2H_5$  (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou  $CH_3$  (motifs méthacrylates),  $R^{17}$  désignant un radical alkyle en  $C_{10}$ - $C_{30}$ , et de préférence en  $C_{12}$ - $C_{22}$ .

5

21. Composition selon la revendication 20, où les esters d'alkyls ( $C_{10}$ - $C_{30}$ ) d'acides carboxyliques insaturés de formule (4) sont choisis dans le groupe constitué par l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, où les polymères d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non-ionique du type ester ou amide sont des polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile.

23. Composition selon la revendication 22, où le polymère épaississant est choisi parmi :

- 20 (a) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en  $C_1$ - $C_6$  et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse ;  
(b) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse.

25 24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que les homopolymères ou copolymères d'au moins un monomère à insaturation éthylénique cationique du type ester ou amide, sont choisis dans le groupe constitué par :

- 30 (1) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;  
(2) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide

35 25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée par le fait que le ou les polymères épaississants sont présents dans une quantité allant d'environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition de teinture et préférentiellement, allant d'environ 0,1 à 5% en poids.

40 26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisée par le fait que ledit support cosmétiquement acceptable se présente sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau.

45 27. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un ou plusieurs filtres organiques complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou UV-B, hydrophiles ou lipophiles, différents du filtre de formule (1).

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que lesdits filtres organiques complémentaires sont choisis parmi les dérivés cinnamiques, les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre, les dérivés de triazine, les dérivés de la benzophénone, les dérivés de benzotriazole, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, les polymères filtres et silicones filtres.
29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre, à titre d'agents photoprotecteurs UV complémentaires, des pigments ou des nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non.
30. Composition selon la revendication 29, caractérisée par le fait que lesdits pigments ou nanopigments sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, enrobés ou non.
31. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.
32. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 31, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullissants, les hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants.
33. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition protectrice de l'épiderme humain ou d'une composition antisolaire et qu'elle se présente sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une poudre, d'un bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.
34. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'une émulsion, d'une suspension ou d'une dispersion.
35. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition destinée à la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets et qu'elle se présente sous la forme d'un shampooing, d'une lotion, d'un gel, d'une émulsion, d'une dispersion vésiculaire non ionique.
36. Utilisation de la composition définie à l'une quelconque des revendications 1 à 35 comme, ou pour la fabrication de, compositions cosmétiques pour la protec-

tion de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

- 5 37. Procédé de traitement cosmétique pour protéger la peau et/ou les cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ceux-ci une quantité efficace d'une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 35.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 843 995 A (HAARMANN & REIMER GMBH) 27 mai 1998 * exemple 31 * ---	1-9, 13, 14, 25-37
X	EP 0 669 323 A (HAARMANN & REIMER GMBH) 30 août 1995 * exemples 5, 7, 8, 14, 15 * ---	1-9, 13, 14, 25-37
A	EP 0 832 641 A (3V SIGMA SPA) 1 avril 1998 * page 5, ligne 40 - ligne 44 * ---	1
A	EP 0 722 714 A (3V SIGMA SPA) 24 juillet 1996 * exemple 12 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
31 mai 1999		Couckuyt, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

2